# This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

# **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

# IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPIE,



#### PCI Internationales Büro INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>5</sup>:

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 92/08353

A01N 57/20, 47/36

A1

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

29. Mai 1992 (29.05.92)

(21) Internationales Altrenzeichen:

PCT/EP91/02068

(22) Internationales Annaldedatum:

2. November 1991 (02.11.91)

(30) Prioritütsünten: P 40 36 069.5

13. November 1990 (13.11.90) DE

(71) Amendelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE).

(72) Enforder; and
(75) Enforder; and
(75) Enforder/Armalder (nur für US): HACKER, Erwin [DE/DE]; Margarathenstranse 16, D-6203 Hochheim am Main (DE). RÖTTELE, Manfred [DE/DE]; Hornauer Strasse 13, D-6233 Kalkheim (DE). DANNIGKEIT, Walter [DE/DE]; Erthningstrasse 11, D-6233 Kalkheim (DE). HESS, Martin [DE/DE]; Buchenveg 83, D-6500 Mainz (DE). SCHUMACHER, Hans [DE/DE]; Claudiusstrasse 4, D-6093 Flörsheim am Main (DE).

(74) Gemeinsemer Vertreter: HOECHST AKTIENGESELL-SCHAFT; Zentrale Patentabteilung, Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE).

(S1) Bestimmungsstruten: AT (europäisches Patent), AU, BB, BE (europäisches Patent), BF (OAPI Patent), BG, BJ (OAPI Patent), BR, CA, CF (OAPI Patent), CG (OAPI Patent), CH (europäisches Patent), CI (OAPI Patent), CM (OAPI Patent), DE (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), FI, FR (europäisches Patent), GA (OAPI Patent), GB (europäisches Patent), GN (OAPI Patent), GR (europäisches Patent) (europaiscnes ratent), GA (UAPI ratent), GB (europaiscnes Patent), GN (OAPI Patent), GR (europäiscnes Patent), HU, IT (europäiscnes Patent), JP, KP, KR, LK, LU (europäiscnes Patent), MC, MG, ML (OAPI Patent), MR (OAPI Patent), MW, NL, NL (europäiscnes Patent), NO, PL, RO, SD, SE (europäiscnes Patent), SN (OAPI Patent), SU\*,TD (OAPI Patent), TG (OAPI Patent), US tent), US.

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchonbericht.

(54) Title: SYNERGISTIC HERBICIDAL AGENT

(54) Beweichnung: SYNERGISTISCHE HERBIZIDE MITTEL

$$R^{1} - SO_{2} - NH - C - N \xrightarrow{R^{2}} R^{2}$$
(B)

(57) Abstract

Synergistic reinforcement of activity against undesired plant growth is obtained by the combined application of an agent type A with an agent of type B, whereby type A are the herbicides gluphosinate (A1), glyphosates (A2) and their salts and type B are sulphonyl ureas of formula (B) in which R1 is a radical from the 2-ethoxyphenoxy, 2-propoxyphenoxy, 2-isopropoxyphenoxy, 2-methoxycarbonyl phenyl, 3-(dimethylamino-carbonyl)-pyride-2-yl, 3-ethylsulphonyl-pyride-2-yl, 3-[N-(C1-C4-al-(N-methyl-N-methyl-sulphonyl)-amino-sulphonyl, kyl)-N- $(C_1-C_4$ -alkylsulphonyl)-amino]-pyride-2-yl, thoxy)-phenyl, 2-(methoxy-carbonyl)-phenyl and 2-(methoxycarbonyl)-thiene-3-yl group, R<sup>2</sup> is H or methyl, R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup> are mutually independently C1-C2-alkyl, C1-C2-alkoxy or C1-C2-haloalkoxy, and X is CH or N, or their salts, except for the application of combinations of a compound of formula (A2) with one or more compounds of formula (B) in which a)  $R^1 = 2$ -methoxycarbonyl-phenyl,  $R^2 = H$  or methyl and  $R^3 = methyl$ ,  $R^4 = methoxy$  and X = N, and b)  $R^1 = 2$ -(methoxycarbonyl)-thiene-3-yl,  $\mathbb{R}^2 = H$ ,  $\mathbb{R}^3 = Methyl$ ,  $\mathbb{R}^4 = methoxy$  and X = N.

#### (57) Zasammenfassung

Synergistische Wirkungssteigerungen gegen unerwünschten Pflanzenwuchs werden durch kombinierte Applikation eines Wirkstoffs von Typ A mit einem Wirkstoff von Typ B erhalten, wobei Typ A die Herbizide Glufosinate (A1), Glyphosate (A2) bzw. deren Salze und Typ B Sulfonylharnstoffe der Formel (B), worin R1 ein Rest aus der Gruppe 2-Ethoxyphenoxy, 2-Proрохурнепоху, 2-Isopropoxyphenoxy, 2-Methoxycarbonylphenyl, 3-(Dimethylamino-carbonyl)-pyrid-2-yl, 3-Ethylsulfonylpyrid-2-yl, 3-[N-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl)-N-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylsulfonyl)-amino]-pyrid-2-yl, (N-Methyl-N-methylsulfonyl)-amino-sulfonyl, 2-(2-Chlorethoxy)-phenyl, 2-(Methoxycarbonyl)-phenyl, 2-(Methoxycarbonyl)-thien-3-yl, R<sup>2</sup> H oder Methyl, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> unabhängig voneinander C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkoxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Haloalkoxy und X CH oder N bedeuten, oder deren Salzen, ausgenommen die Applikation von Kombinationen aus einer Verbindung der Formel (A2) mit einer oder mehreren Verbindungen der Formel (B), worin a) R<sup>1</sup> = 2-Methoxycarbonyl-phenyl, R<sup>2</sup> = H oder Methyl und R<sup>3</sup> = Methyl, R<sup>4</sup> = Methoxy und X = N und b)  $R^1 = 2$ -(Methoxycarbonyl)-thien-3-yl,  $R^2 = H$ ,  $R^3 = Methyl$ ,  $R^4 = Methoxy$  und X = N bedeuten.

#### + BESTIMMUNGEN DER "SU"

Die Bestimmung der "SU" hat Wirkung in der Russischen Föderation. Es ist noch nicht bekannt, ob solche Bestimmungen in anderen Staaten der ehemaligen Sowjetunion Wirkung haben.

#### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	ML	Mali
AU	Australien	FI	Finnland	MN	Mongolci
BB	- Barbados	FR	Frankecich	MR	Mauritanica
BE	Belgien	GA	Gabon	MW	Malawi .
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BJ.	Benin	GR	Griechenland	PL	Polen
BR	Brasilien	HU-	Ungarn	RO	Rumänien .
CA	Kanada	IT	Italien	SD .	Sudan .
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JР	Japan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	su+	Soviet Union
CI	Côte d'Ivoire	u.	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kameron	LK	Sri Lanka	TG	Togo
cs	Tschechoslowakci	LU	Luxemburg	us	Vereinigte Steaten von Amerika
DE	Deutschland	MC	Monaco .		-
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		

WO 92/08353 PCT/EP91/02068

Beschreibung

Synergistische herbizide Mittel

Die Erfindung liegt auf dem Gebiet der Pflanzenschutzmittel, die gegen monokotyle und dikotyle Unkräuter eingesetzt werden können.

Glufosinate-ammonium (Phosphinothricin-ammonium) ist ein bekanntes Herbizid, das über die grünen Pflanzenteile aufgenommen wird (Blattherbizid); siehe "The Pesticide Manual" 8th Edition, British Crop Protection Council 1987, S. 448. Glufosinate-ammonium wird vorwiegend im Nachauflauf-Verfahren zur Bekämpfung von Unkräutern und Ungräsern in Plantagen-Kulturen und auf Nichtkulturland sowie mittels spezieller Applikationstechniken auch zur Zwischenreihenbekämpfung in landwirtschaftlichen Flächenkulturen wie Mais, Baumwolle u.a. eingesetzt.

Glyphosate ist auch ein bekanntes Herbizid zur Bekämpfung von annuellen und perennierenden Unkräutern und Ungräsern. Die Wirkung wird ebenfalls über Nachauflauf-Applikation und Blattaufnahme erzielt; vgl. das genannte "The Pesticide Manual", S. 449.

Der Einsatz erfolgt hauptsächlich in Plantagen-Kulturen und auf Nichtkulturland. Bei handelsüblichen Produkten wird das Mono-Isopropylammonium-Salz von Glyphosate verwendet.

Überraschenderweise wurden nun in biologischen Versuchen einige herbizide Wirkstoffe gefunden, die bei gemeinsamer Ausbringung mit Glufosinateammonium oder Glyphosate ausgesprochen synergistische Wirkungssteigerungen ergeben.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind herbizide Mittel, gekennzeichnet durch einen herbizid wirksamen Gehalt an einer Kombination aus

A) einer oder mehreren Verbindungen der Formeln (A1) und (A2)

$$H_3C - P - CH_2CH_2CH - CO - OH$$
 (A1)

$$(HO)_{2}^{O}P - CH_{2} - NH_{2} - CH_{2} - CO - OH$$
 (A2)

oder deren Salzen

und

B) einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen Formel (B)

$$R^{1} - SO_{2} - NH - C - N X R^{3}$$
(B)

worin

R<sup>1</sup> ein Rest aus der Gruppe 2-Ethoxyphenoxy,
2-Propoxyphenoxy, 2-Isopropoxyphenoxy,
2-Methoxycarbonylphenyl, 3-(Dimethylamino-carbonyl)pyrid-2-yl, 3-Ethylsulfonyl-pyrid-2-yl, 3-[N-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>Alkyl)-N-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylsulfonyl)-amino]-pyrid-2-yl,
(N-Methyl-N-methylsulfonyl)-amino-sulfonyl,
2-(2-Chlorethoxy)-phenyl, 2-(Methoxycarbonyl)-phenyl,
2-(Methoxycarbonyl)-thien-3-yl,

R<sup>2</sup> H oder Methyl,

 $R^3$ ,  $R^4$  unabhängig voneinander  $C_1$ - $C_2$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_2$ -Alkoxy oder  $C_1$ - $C_2$ -Haloalkoxy und X CH oder N

bedeuten, oder deren Salzen, ausgenommen die Kombinationen aus einer Verbindung der Formel (A2) mit einer oder mehreren Verbindungen der Formel (B), worin

- a)  $R^1 = 2$ -Methoxycarbonyl-phenyl,  $R^2 = H$  oder Methyl und  $R^3 = Methyl$ ,  $R^4 = Methoxy$  und H = N und
- b)  $R^1 = 2$ -(Methoxycarbonyl)-thien-3-yl,  $R^2 = H$ ,  $R^3 = Methyl$ ,  $R^4 = Methoxy$  und X = N bedeuten.

Als Salze der Verbindungen der Formel Al und A2 sind Ammonium-, Mono-, Di- und Trialkylammoniumsalze, Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalze bevorzugt. Besonders bevorzugt ist Glufosinate-monoammoniumsalz (A1-1) und Glyphosate-monoisopropylammoniumsalz (A2-1). Glufosinate kommt als D- und L-Form und deren Gemische, z.B. als Racemat vor. Die Formel Al umfaßt alle genannten Raumformen und deren Gemische, wobei das Racemat und die L-Form und deren Gemische bevorzugt sind.

Verbindungen der Formel (B) können Salze mit Basen bilden, bei denen der Wasserstoff der SO<sub>2</sub>NH-Gruppe durch ein für die Landwirtschaft geeignetes Kation ersetzt wird, z.B. Metallsalze wie Alkali- oder Erdalkalimetallsalze, oder Ammoniumsalze oder Salze mit organischen Aminen. Auch Säureadditionsalze mit z.B. HCl, HBr, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und HNO<sub>3</sub> sind möglich.

Geeignete Verbindungen der Formel (B) sind beispielsweise

- 1-[(2-Ethoxyphenoxy)-sulfonyl]-3-(4,6-dimethoxy-pyrimid-2-yl)-harnstoff (B1),
- 1-[(2-n-Propoxyphenoxy)-sulfonyl]-3-(4,6-dimethoxy-pyrimid-2-yl)-harnstoff (B2),

- 1-[(2-Isopropoxyphenoxy)-sulfonyl]-3-(4,6-dimethoxy-pyrimid-2-yl)-harnstoff (B3),
- 1-[(2-Methoxycarbonyl-phenyl)-sulfonyl]-3-[4,6-bis-(difluormethoxy)-pyrimid-2-yl]-harnstoff (84; Primisulfuron-methyl, CGA 136872),
- 1-[(3-Dimethylaminocarbonyl-pyridin-2-yl)-sulfonyl]-3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)-harnstoff (B5; Nicosulfuron, SL-950),
- 1-[(3-Ethylsulfonyl-pyridin-2-yl)-sulfonyl]-3-(4,6-dimethoxy-pyrimid-2-yl)-harnstoff (B6; DPX-E 9636),
- 1-[3-(N-Methyl-N-methylsulfonyl-amino)-pyrid-2-ylsulfonyl]-3-(4,6-dimethoxy-pyrimid-2-yl)-harnstoff (B7),
- 1-[3-(N-Ethyl-N-methylsulfonyl-amino)-pyrid-2-ylsulfonyl]-3-(4,6-dimethoxy-pyrimid-2-yl)-harnstoff (88),
- 1-[3-(N-Methyl-N-ethylsulfonyl-amino)-pyrid-2-ylsulfonyl]-3-(4,6-dimethoxy-pyrimid-2-yl)-harnstoff (B9),
- 1-[3-(N-Methyl-N-methylsulfonyl-amino)-pyrid-2-ylsulfonyl]-3-(4,6-dimethyl-pyrimid-2-yl)-harnstoff (B10),
- 1-[3-(N-Methyl-N-methylsulfonyl-amino)-pyrid-2-ylsulfonyl]-3-(4-methoxy-6-methyl-pyrimid-2-yl)-harnstoff (Bl1),
- 1-(N-Methyl-N-methylsulfonyl-aminosulfonyl)-3-(4,6-dimethoxypyrimid-2-yl)-harnstoff (B12; Amidosulfuron),
- 1-(2-Methoxycarbonyl-thien-3-ylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-harnstoff (B13; Thiameturon-methyl, EFX-M 6316),

1-[2-(2-Chlorethoxy)-phenyl-sulfonyl]-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-harnstoff (B14; Triasulfuron)

1-[(2-Methoxycarbonyl-phenyl)-sulfonyl]-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-harnstoff (B15; Metsulfuronmethyl, DPX 6376),

und

1[(2-Methoxycarbonyl-phenyl)-sulfonyl]-3-methyl-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-tridzin-2-yl)-harnstoff (B16; Tribenuron-methyl, DPX-L 5300).

Bevorzugt sind erfindungsgemäße herbizide Mittel mit Kombinationen der Verbindung (Al-1) mit ein oder mehreren Verbindungen aus der Gruppe (B1) bis B16), insbesondere (B1), (B2), (B3), (B5), (B7), (B8), (B9), (B10), (B11), (B13) und (B16).

Bevorzugt sind außerdem erfindungsgemäße herbizide Mittel mit Kombinationen der Verbindung (A2-1) mit ein oder mehreren Verbindungen aus der Gruppe (B1) bis (B12), insbesondere (B1), (B2), (B3), (B5) und (B12).

Die Verbindungen der Formeln (B1) bis (B3) sind 1-[(2-Alkoxyphenoxy)-sulfonyl]-3-(4,6-dimethoxy-pyrimid-2-yl)-harnstoffe und aus EP-A-0342569 bekannt. Im Vor- und Nachauflauf-Verfahren appliziert, werden sie von den annuellen Kulturpflanzenarten wie Getreide, Reis und Mais toleriert. Die Wirkung erstreckt sich über ein breites Spektrum von annuellen und perennierenden Arten von Unkäutern, Ungräsern und Cyperaceen.

Die Verbindung der Formel (84) (Pirimisulfuron) ist aus Brighton Crop Protection Conference-Weeds-1987, S. 41-48 bekannt.

Die Verbindung der Formel (B5) ist als Nicosulfuron oder SL-950 bekannt (siehe F. Kimura et al., Brighton Crop Protection Conference-Weeds-1989, Seiten 29-34).

Nicosulfuron (SL-950), d.h. 3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-1-(3-dimethylaminocarbonyl-pyridin-2-yl-sulfonyl)-harnstoff, ist ein Sulfonylharnstoff-Herbizid, das bisher hauptsächlich zur Bekämpfung von Gräsern und breitblättrigen Unkräutern in Mais eingesetzt worden ist.

Im Nachauflaufverfahren appliziert, werden eine Vielzahl von annuellen und perennierenden Unkräutern und Ungräsern kontrolliert.

Die Verbindung der Formel (B6) (DPX-E 9636) ist aus Brighton Crop Protection Conf.-Weeds-1989, S. 23 ff. bekannt.

Die Verbindungen der Formel (B7) bis (B11) sind aus der Deutschen Patentanmeldung P 40 00 503.8 bekannt.

Amidosulfuron (B12) ist aus EP-A-0 131 258 und Z. Pfl. Krankh. Pfl. Schutz, Sonderheft XII, S. 489-497 (1990) bekannt.

Die Verbindungen (B13) bis (B16) sind in Farm Chemicals Handbook '90, Meister Publishing Company, Willoughby, Ohio, USA (1990) beschrieben.

Allen genannten Herbiziden ist gemeinsam, daß sie im Nachauflauf über die Blätter (teilweise oder vollständig) aufgenommen werden und so zur Wirkungs-Entfaltung kommen.

Einige Kombinationen von Verbindungen der Formel (A2) und Sulfonylharnstoffen sind bereits bekannt; siehe S. B. Horsley, Proc. Northeast. Weed Sci. Soc. 42, 84 (1988); H. R. Mashadi und J. O. Evans, Res. Prog. Rep. West. Soc. Weed Sci. 1987 Meet., 348-50; K. E. Bowren, G. S. Noble, Res. Rep. Expert Comm. Weeds West. Can. (33 Meet) Vol. 2, 240 (1986); D. G. Pchajek, J. D. Gingerich, Res. Rep. Expert Comm. Weeds West. Can. (34 Meet.) Vol. 2, 524-26 (1987).

Die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel weisen eine ausgezeichnete herbizide Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum wirtschaftlich wichtiger mono- und dikotyler Schadpflanzen auf.

Bei Applikation der Wirkstoffkombinationen auf die grünen Pflanzenteile im Nachauflaufverfahren tritt sehr rasch nach der Behandlung ein drastischer Wachstumsstopp ein, und die Unkrautpflanzen bleiben in dem zum Applikationszeitpunkt vorhandenen Wuchsstadium stehen oder sterben nach einer gewissen Zeit mehr oder weniger schnell ab. Auf diese Weise werden Unkräuter sehr effektiv bekämpft. Im Einsatz zur Bekämpfung von Unkräutern in Plantagen, wird eine für die Kulturpflanzen schädliche Unkrautkonkurrenz nachhaltig durch den Einsatz der neuen erfindungsgemäßen Wittel beseitigt.

Mit den erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen wird z. B. eine herbizide Wirkung erreicht, die über das hinausgeht, was als additive Wirkung der Einzelkomponenten zu erwarten gewesen ist. Solche Wirkungssteigerungen erlauben es, die Einsatzmengen der einzelnen Wirkstoffe erheblich zu reduzieren. Bei vergleichbaren Einsatzmengen ist das bekämpfte Unkraut/Ungras-Spektrum durch die synergistischen Effekte wesentlich breiter. Gleichzeitig werden bei den meisten Kombinationen Eigenschaften, die in der praktischen Anwendung äußerst wichtig sind, wesentlich verbessert. Dazu zählen z.B. die Wirkungsgeschwindigkeit, die Dauerwirkung, die Anwendungsflexibilität u.a.. Dies erlaubt eine umfassende schnelle, dauerhafte und billige Ungras- und Unkrautbekämpfung. Solche Eigenschaften sind deshalb wirtschaftlich fortschrittlich, weil sie dem Anwender erhebliche Vorteile bei der praktischen Unkrautbekämpfung bieten, indem er Unkräuter billiger oder rascher oder dauerhafter bekämpfen kann und dadurch in einem Kulturpflanzenbestand mehr Ertrag erntet.

Die Wahl des Gewichtsverhältnisses und die Aufwandmengen sind beispielsweise von Mischungspartner, Entwicklungsstadium der Unkräuter oder Ungräser, Unkrautspektrum, Umweltfaktoren und Klimabedingungen abhängig.

Die Gewichtsverhältnisse A : 8 können daher innerhalb weiter Grenzen schwanken und liegen in der Regel bei 1500:1 bis 1 : 10 bezogen auf das Gewicht.

Vorzugsweise werden Gewichtsverhältnisse von 200:1 bis 1:2, insbesondere 50:1 bis 5:1, angewendet.

Die Aufwandmengen der Herbizide A in den Wirkstoffkombinationen liegen bevorzugt zwischen 10 und 2500 g/ha, bezogen auf aktiven Wirkstoff. Vorzugsweise wird Glufosinate in Mengen von 10 bis 1200 g/ha und Glyphosate in Mengen von 500 bis 2000 g/ha angewendet. Die Aufwandmengen von Verbindungen des Typs B sind in der Regel von 2 bis 200 g/ha, vorzugsweise von 2 bis 120 g/ha, insbesondere von 2 bis 100 g/ha, bezogen auf aktiven Wirkstoff.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen können sowohl als Mischformulierungen der beiden Komponenten vorliegen, die denn in üblicher Weise mit Wasser verdünnt zur Anwendung gebracht werden, oder als sogenannte Tankmischungen durch gemeinsame Verdünnung der getrennt formulierten Komponenten mit Wasser hergestellt werden.

Die Verbindungen A und B oder deren Kombinationen können auf verschiedene Art formuliert werden, je nachdem welche biologischen und/oder chemisch-physikalischen Parameter vorgegeben sind. Als Formulierungsmöglichkeiten kommen beispielsweise in Frage: Spritzpulver (WP), emulgierbare Konzentrate (EC), wäßrige Lösungen (SL), Emulsionen (EW) wie Öl-in Wasser- und Wasser-in-Öl-Emulsionen, versprühbare

WO 92/08353 PCT/EF91/02068

9

Lösungen oder Emulsionen, Dispersionen auf Öl- oder Wasserbasis, Suspoemulsionen, Stäubemittel (DP), Beizmittel, Granulate zur Boden- oder Streuapplikation oder wasserdispergierbare Granulate (WG), ULV-Formulierungen, Mikrokapseln oder Wachse.

Diese einzelnen Formulierungstypen sind im Prinzip bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986; van Valkenburg, "Pesticides Formulations", Marcel Dekker N. Y., 2nd Ed. 1972-73; K. Martens, "Spray Drying Handbook", 3rd Ed. 1979, G. Goodwin Ltd. London.

Die notwendigen Formulierungshilfsmittel wie Inertmaterialien, Tenside, Lösungsmittel und weitere . . Zusatzstoffe sind ebenfalls bekannt und werden ... beispielsweise beschrieben in: Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2nd Ed., Darland Books, Caldwell N.J.; H. v. Olphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry"; 2nd Ed., J. Wiley & Sons, N.Y., Marsden, "Solvents Guide", 2nd Ed., Interscience, N.Y. 1950; McCutcheon's, "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridgewood N.J.; Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N. Y. 1964; Schönfeldt, Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte", Wiss. Verlagsgesell., Stuttgart 1976, Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986.

Auf der Basis dieser Formulierungen lassen sich auch Kombinationen mit anderen pestizid wirksamen Stoffen, wie anderen Herbiziden, Fungiziden oder Insektiziden, sowie Safenern, Düngemitteln und/oder Wachstumsregulatoren herstellen, z. B. in Form einer Fertigformulierung oder als Tankmix.

Spritzpulver (benetzbare Pulver) sind in Wasser gleichmäßig dispergierbare Präparate, die neben dem Wirkstoff außer einem Verdünnungs- oder Inertstoff noch Netzmittel, z. B. polyoxethylierte Alkylphenole, polyoxethylierte Fettalkohole oder -Fettamine, Fettalkoholpolyglykolethersulfate, Alkansulfonate oder Alkylbenzolsulfonate und Dispergiermittel, z. B. ligninsulfonsaures Natrium, 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'disulfonsaures Natrium, dibutylnaphthalin-sulfonsaures Natrium oder auch oleylmethyltaurinsaures Natrium enthalten.

Emulgierbare Konzentrate werden durch Auflösen des Wirkstoffes in einem organischen Lösungsmittel, z.B. Butanol, Cyclohexanon, Dimethylformamid, Xylol oder auch höhersiedenden Aromaten oder Kohlenwasserstoffen unter Zusatz von einem oder mehreren Emulgatoren hergestellt. Als Emulgatoren können beispielsweise verwendet werden: Alkylarylsulfonsaure Calcium-Salze wie Ca-Dodecylbenzolsulfonat oder nichtionische Emulgatoren wie Fettsäurepolyglykolester, Alkylarylpolyglykolether, Fettalkoholpolyglykolether, Propylenoxid-Ethylenoxid-Kondensationsprodukte, Alkylpolyether, Sorbitanfettsäureester, Polyoxyethylensorbitanfettsäureester oder Polyoxethylensorbitester.

Stäubcmittel erhält man durch Vermahlen des Wirkstoffes mit fein verteilten festen Stoffen, z.B. Talkum, natürlichen Tonen wie Kaolin, Bentonit und Pyrophyllit oder Diatomeenerde.

Granulate können entweder durch Verdüsen des Wirkstoffes auf adsorptionsfähiges, granuliertes Inertmaterial hergestellt werden oder durch Aufbringen von Wirkstoffkonzentraten mittels Klebemitteln, z.B. Polyvinylalkohol, polyacrylsaurem Natrium oder auch Mineralölen, auf die Oberfläche von Trägerstoffen wie Sand, Kaolinite oder von granuliertem Inertmaterial. Auch können geeignete Wirkstoffe in der für

die Herstellung von Düngemittelgranulaten übichen Weise - gewünschtenfalls in Mischung mit Düngemitteln - granuliert werden.

Die agrochemischen Zubereitungen enthalten in der Regel 0,1 bis 99 Gewichtsprozent, insbesondere 2 bis 95 Gew.-%, Wirkstoffe A + B. Die Konzentrationen der Wirstoffe A + B können in den Formuleriungen verschieden sein.

In Spritzpulvern beträgt die Wirkstoffkonzentration z.B. etwa 10 bis 95 Gew.-%, der Rest zu 100 Gew.-% besteht aus üblichen Formulierungsbestandteilen. Bei emulgierbaren Konzentraten kann die Wirkstoffkonzentration etwa 1 bis 85 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 80 Gew.-% betragen. Staubförmige

Formulierungen enthalten etwa 1 bis 25 Gew.-%, meistens 5 bis 20 Gew.-% an Wirkstoff, versprühbare Lösungen etwa 0,2 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 20 Gew.-% Wirkstoff. Bei Granulaten wie wasserdispergierbaren Granulaten hängt der Wirkstoffgehalt zum Teil davon ab, ob die wirksame Verbindung flüssig oder fest vorliegt und welche Granulierhilfsmittel und Füllstoffe verwendet werden. In der Regel liegt der Gehalt bei den in Wasser dispergierbaren Granulaten zwischen 10 und 90 Gew.-%.

Daneben enthalten die genannten Wirkstofformulierungen gegebenenfalls die jeweils üblichen Haft-, Netz-, Dispergier-, Emulgier-, Penetrations-, Lösungsmittel, Fülloder Trägerstoffe.

Zur Anwendung werden die in handelsüblicher Form vorliegenden Formulierungen gegebenenfalls in üblicher Weise verdünnt, z.B. bei Spritzpulvern, emulgierbaren Konzentraten, Dispersionen und wasserdispergierbaren Granulaten mittels Wasser. Staubförmige Zubereitungen, Boden- bzw. Streugranulate, sowie versprühbare Lösungen werden vor der Anwendung üblicherweise nicht mehr mit weiteren inerten Stoffen verdünnt.

Bevorzugt ist die gemeinsame Ausbringung der Wirkstoffe in Form von Tankmischungen, wobei die optimal formulierten konzentrierten Formulierungen der Einzelwirkstoffe gemeinsam im Tank mit Wasser gemischt und die erhaltene Spritzbrühe ausgebracht wird.

Folgende Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung:

- A. Formulierungsbeispiele
- a) Ein Stäubmittel wird erhalten, indem man 10 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Wirkstoffkombination und 90 Gew.-Teile Talkum als Inertstoff mischt und in einer Schlagmühle zerkleinert.
- b) Ein in Wasser leicht dispergierbares, benetzbares Pulver wird erhalten, indem man 25 Gewichtsteile Wirkstoff A ÷ B, 64 Gewichtsteile kaolinhaltigen Quarz als Inertstoff, 10 Gewichtsteile ligninsulfonsaures Kalium und 1 Gew.-Teil oleoylmethyltaurinsaures Natrium als Netz- und Dispergiermittel mischt und in einer Stiftmühle mahlt.
- c) Ein in Wasser leicht dispergierbares
  Dispersionskonzentrat wird erhalten, indem man 20
  Gewichtsteile Wirkstoff A + B mit 6 Gew.-Teilen
  Alkylphenolpolyglykolether (@Triton X 207), 3
  Gew.-Teilen Isotridecanolpolyglykolether (8 EO) und 71
  Gew.-Teilen paraffinischem Mineralöl (Siedebereich z.B.
  ca. 255 bis über 277 °C) mischt und in einer
  Reibkugelmühle auf eine Feinheit von unter 5 Mikron
  vermahlt.
- d) Ein emulgierbares Konzentrat wird erhalten aus 15 Gew.-Teilen Wirkstoff A+B, 75 Gew.-Teilen Cyclohexanon als Lösemittel und 10 Gew.-Teilen oxethyliertes Nonylphenol als Emulgator.

٠.,

e) Ein in Wasser dispergierbares Granulat wird erhalten indem man

75	Gewichtsteile	Wirkstoffe A + B,
10	11	ligninsulfonsaures Calcium,
5	99	Natriumlaurylsulfat,
3	Ħ	Polyvinylalkohol und
7	ff	Kaolin

mischt, auf einer Stiftmühle mahlt und das Pulver in einem Wirbelbett durch Aufsprühen von Wasser als Granulierflüssigkeit granuliert.

f) Ein in Wasser dispergierbares Granulat wird auch erhalten, indem man

```
25 Gewichtsteile Wirkstoff A + B,

5 " 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-
disulfonsaures Natrium,

2 " oleoylmethyltaurinsaures Natrium,

1 Gewichtsteil Polyvinylalkohol,

17 Gewichtsteile Calciumcarbonat und

50 " Wasser
```

auf einer Kolloidmühle homogenisiert und vorzerkleinert, anschließend auf einer Perlmühle mahlt und die so erhaltene Suspension in einem Sprühturm mittels einer Einstoffdüse zerstäubt und trocknet.

#### B. Biologische Beispiele

Verschiedene wirtschaftlich wichtige Unkräuter und Ungräser waren unter natürlichen Freilandbedingungen aufgewachsen. Nach Erreichen von bestimmten Entwicklungsstadien (ausgedrückt durch die Anzahl der entfalteten Blätter bzw. durch die Wuchshöhe) wurden die Herbizid-Mischungen mittels

spezieller Parzellen-Spritzgeräte ausgebracht. In der Regel wurden 300-400 Liter Wasser je Hektar verwendet und die Spritzbrühe mit einem Druck von 2,5 bar ausgebracht.

Im Zeitraum von 3-8 Wochen nach der Applikation wurde die herbizide Wirksamkeit der behandelten Teilstücke im Vergleich zu unbehandelten Kontroll-Parzellen durch visuelle Bonituren bewertet. Dabei wurde die Schädigung sowie die Entwicklung aller oberirdischen Pflanzenteilen erfaßt.

Bei den Kombinationen wurde unterschieden zwischen dem errechneten und dem gefundenen Wirkungsgrad. Der errechnete, theoretisch zu erwartende Wirkungsgrad einer Kombination wird ermittelt nach der Formel von S. R. Colby: Calculation of synergistic and antagonistic responses of herbicide combinations, Weeds 15 (1967) 20-22.

Diese Formel lautet:

$$E = X + Y - \frac{X \cdot Y}{100}$$

wobsi

X = % Schädigung durch Herbizid A bei x kg/ha Aufwandmenge;

Y = % Schädigung durch Herbizid B bei y kg/ha Aufwandmenge;

E = die zu erwartende Schädigung durch die Herbidzide A + B bei x + y kg/ha.

Ist die tatsächliche Schädigung größer als die rechnerisch zu erwartende, so ist die Wirkung der Kombination mehr als additiv, d. h. es liegt ein synergistischer Wirkungseffekt vor. In der Mehrzahl der Fälle ist die synergistische Wirkungssteigerung jedoch so hoch, daß auf das Kriterium nach Colby verzichtet werden kann; die Wirkung der Kombination übersteigt dann deutlich die formale (zahlenmäßige) Summe der Wirkungen der Einzelstoffe.

Es sei besonders darauf hingewiesen, daß eine Beurteilung des Synergismus bei den hier eingesetzten Wirkstoffen die stark unterschiedlichen Aufwandmengen der Einzelwirkstoffe berücksichtigen muß. Es ist somit nicht sinnvoll, die Wirkungen der Wirkstoffkombinationen und die Einzelwirkstoffe jeweils bei gleichen Aufwandmengen zu vergleichen. Die erfindungsgemäß einzusparenden Wirkstoffmengen werden nur durch die überadditive Wirkungssteigerung bei Einsatz der kombinierten Aufwandmengen oder durch die Verringerung der Aufwandmengen beider Einzelwirkstoffe in der Kombination im Vergleich zu den Einzelwirkstoffen bei jeweils gleicher Wirkung erkennbar.

## Beispiel 1

Tabelle 1: Kombination (A1-1) + (B1) gegen Cyperus rotundus

Herbizider	Dosis	Wirkung in %
Wirkstoff	g ai/ha	
(A1-1)	400	0
	800	30
	1200	53
	1500	55
(B1)	30	5
	60	5
	120	25

### Fortsetzung der Tabelle

Herbizider	Dosis	Wirkung in %
Wirkstoff	g ai/ha	
(Al-1) + (B1)	<b>4</b> 00+ 30	35
(112 2) (22)	400+ 60	55 55
•	400+120	68
	800+ 30	90
	800+ 60	90
	800+120	96
	1200+ 30	92
	1200+ 60	96
	1200+120	97

#### Abkürzungen zu Tabelle 1

ai = active ingredient (= bezogen auf reinen Wirkstoff)

(Al-1) = Glufosinate-monoammoniumsalz, als 20 % wäßrige Formulierung (SL 20) in den Tankmix gegeben.

= 1-[(2-Ethoxyphenoxy)sulfonyl]-3-(4,6-dimethoxypyrimid-2-yl)-harnstoff als 20 %iges wasserdispergierbares Pulver in den Tankmix gegeben.

#### Beispiel 2:

Cyperus rotundus wurde kurz vor Blühbeginn (Stadium 51) behandelt und die Schädigung nach Applikation bonitiert (s. Tabelle 2).

Tabelle 2: Kombination (A2-1) + (B1) gegen Cyperus rotundus

Herbizider	Dosis	Wirkung in %		
Wirkstoff	g ai/ha			
(A2)	1080	8.0		
	2160	93		
(B1)	60	5		
(A2-1)+(B1)	1080+ 60	95		

Abkürzungen zu Tabelle 2:

(A2-1) = Glyphosate-monoisopropylammoniumsalz als wäßrige Formulierung mit 480 g/l in den Tankmix gegeben:

(B1) = siehe Tabelle 1

Beispiel 3

Analog Beispiel 1 und 2 wurden die in Tabelle 3 angegebenen Ergebnisse erhalten.

Tabelle 3: Kombination (A1-1) + (B5) gegen perennierende und annuelle Arten

Herbizide	Dosis	CYPRO	amasp	Tagmi	COMBE
	g ai/ha				
(A1)	1000	85	100	100	97
	400	35	<b>&amp;</b> 0	55	42
(E5)	30	0	0	0	2
	20	0	0	0	0
	10	0	0	0	7
(A1-1)+(B5)	400÷10	50	100	100	75
	400÷20	60	100	100	85
	400÷30	80	100	100	87

Anmerkungen zu Tabelle 3:

Behandlung: Nachauflauf 4-6 Blattstadium bis Beginn

Blüte/25-50 cm Wuchshöhe

Auswertung: 28-57 Tage nach Applikation

Unter natürlichen Verhältnissen wurden geprüft:

- CYPRO = Cyperus rotundus

- AMASP = Amaranthus spinosus

- TAGMI = Tagmites minor

- CCMBE = Commelina benghalensis

(A1-1) = siehe Tabelle 1

(B5) = Nicosulfuron als 20 %iges wasserdispergierbares Pulver in den Tankmix gegeben.

Beispiel 4

Analog zu den Beispielen 1 bis 3 wurden die in Tabelle 4 angegebenen Resultate erhalten.

Tabelle 4: Kombination (A1-1) + (B5) gegen annuelle Arten

Herbizide	Dosis	BRSNN	MEUIN	VICVI	GALAP	POLCU	URTDI
	g ai/ha						
(A1-1)	600	72	98	92	0	92	50
	300	20	25	42	0	57	10
(B5)·	40	87	0	0	25	52	85
(A1-1)+(B5	) 300+40	95	, 85	62	· <b>7</b> 5	100	96
		(E=79)				(E=80)	(E=86)

Anmerkungen zu Tabelle 4:

Behandlung: Im 3-8 Blattstadium Auswertung: 30 Tage nach Bonitur

ai

Abkürzungen: BRSNN = Brassica napus napus

MEUIN = Melilotus indicus

VICVI = Vicia villosa

GALAP = Galium aparine

POLCU = Polygonum cuspidatum

URTDI = Urtica dioica

E = Erwartungswert nach COLBY

(A1-1) = s. Tabelle 1

(B5) = " 3

= s. Tabelle 1

Beispiel 5

Analog zu den Beispielen 1 bis 4 wurden die Ergebnisse in der Tabelle 5 erhalten.

Tabelle 5: Kombination (A1-1) + (B7)

Herbizide	Dosis	GALAP	VERPE	VIOAR	ECHCG
	g ai/ha				
(A1-1)	1000	80	90	85	95
	600	70	80	35	92
	400	25	50	0	50
	200	0	0	0	О
	100	0	0	0	0
					;
(B7)	25	50	0	65	85
	12,5	0	0	40	<b>75</b> .
					•
(A1-1)+(B7)	200+12,5	95	50	65	98
	200+25	90	70	80	95
	400+12,5	98	90	89	90 (E=88)
	400+25	80	93	97	98 (E=92)

Abkürzungen: GALAP = Galium aparine

VERPE = Veronica persicaria

VIOAR = Viola arvense

ECHCG = Echinochloa crus galli

(A1-1) = s. Tabelle 1

(B7) = 1-[3-(N-Methyl-N-methylsulfonyl-

amino)-pyrid-2-yl-sulfonyl]-3-

(4,6-dimethoxypyrimid-2-yl)-

harnstoff

Applikation: Im 1-8-Blattstadium;

Auswertung: 6 Wochen nach Applikation

Patentansprüche:

- 1. Herbizide Mittel gekennzeichnet durch einen herbizidwirksamen Gehalt an einer Kombination aus
- A) einer oder mehreren Verbindungen der Formeln (A1) und (A2)

$$H_3C - P - CH_2CH_2CH - CO - OH$$
 (A1)

$$(HO)_{2}^{O}P - CH_{2} - NH_{2} - CH_{2} - CO - OH$$
 (A2)

oder deren Salzen

und

B) einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen Formel (B)

$$R^{1} - SO_{2} - NH - C - N \xrightarrow{\dot{R}^{2}} X$$
(B)

worin

R<sup>1</sup> ein Rest aus der Gruppe 2-Ethoxyphenoxy,
2-Propoxyphenoxy, 2-Isopropoxyphenoxy,
2-Methoxycarbonylphenyl, 3-(Dimethylamino-carbonyl)pyrid-2-yl, 3-Ethylsulfonyl-pyrid-2-yl, 3-[N-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>Alkyl)-N-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylsulfonyl)-amino]-pyrid-2-yl,
(N-Methyl-N-methylsulfonyl)-amino-sulfonyl,
2-(2-Chlorethoxy)-phenyl, 2-(Methoxycarbonyl)-phenyl,
2-(Methoxycarbonyl)-thien-3-yl,

R<sup>2</sup> H oder Methyl,

 $\mathbb{R}^3$ ,  $\mathbb{R}^4$  unabhängig voneinander  $\mathbb{C}_1$ - $\mathbb{C}_2$ -Alkyl,  $\mathbb{C}_1$ - $\mathbb{C}_2$ -Alkoxy oder  $\mathbb{C}_1$ - $\mathbb{C}_2$ -Haloalkoxy und X CH oder N

bedeuten, oder deren Salzen, ausgenommen die Kombinationen aus einer Verbindung der Formel (A2) mit einer oder mehreren Verbindungen der Formel (B), worin

- a)  $R^1 = 2$ -Methoxycarbonyl-phenyl,  $R^2 = H$  oder Methyl und  $R^3 = Methyl$ ,  $R^4 = Methoxy$  und X = N und
- b)  $R^1 = 2$ -(Methoxycarbonyl)-thien-3-yl,  $R^2 = H$ ,  $R^3 = Methyl$ ,  $R^4 = Methoxy$  und X = N bedeuten.
- 2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Verbindung der Formel (Al) oder (A2) und eine Verbindung der Formel (B) enthalten.
- 3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,1 bis 99 Gew.-% der Wirkstoffe A und B neben üblichen Formulierungshilfsmitteln enthalten.
- 4. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Wirkstoffe A und B im Gewichtsverhältnis 1500 : 1 bis 1 : 10 enthalten.
- 5. Mittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis 200 : 1 bis 1 : 2 beträgt.
- 6. Verfahren zur Herstellung eines Mittels nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man ein oder mehrere Verbindungen A mit ein oder mehreren Verbindungen B analog einer üblichen Pflanzenschutzmittelformulierung aus der Gruppe, enthaltend

Spritzpulver, emulgierbare Konzentrate, wäßrige Lösungen, Emulsionen, versprühbare Lösungen (tank-mix), Dispersionen auf Öl- oder Wasserbasis, Suspoemulsionen, Stäubemittel, Beizmittel, Boden- oder Streugranulate, wasserdispergierbare Granulate, ULV-Formulierungen, Mikrokapseln und Wachse, formuliert.

- 7. Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschten Pflanzen, dadurch gekennzeichnet, daß man auf diese eine herbizid wirksame Menge einer der in einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 definierten Kombinationen von Wirkstoffen A+B appliziert.
- 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Aufwandmengen für die Verbindungen A von 10 bis 2500 g/ha und die Aufwandmengen für die Verbindungen B von 2 bis 200 g/ha betragen.
- 9. Verwendung von nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 definierten Mitteln zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs.

## international search report

International Application No PCT/EP 91/02058 I. GLADDIFICATION OF EUDHIET MATTER (III CATO) exception dynamic capity. Indicate all  $^{\circ}$ According to informational Patoni Classification (IPC) or to both National Classification and IPC Int. Cl A 01 N 57/20, 47/36 II. FIGLOS SGARGMOD Minimum Documentation Sourched 7 Choolification System Chocolification Sycatolic Int. a.5 A OIL N Documentation Councies other than Minimum Docum ම සියානිස්ටයි වෙන්ව දක්ව සිට වෙන්වෙන් රහට වෙන්නෙන්ව එනෙව වෙන්ව සියාව සිටුන් මේ M. COCUMENTO COMMENTO TO CI MILIVANTO Chattan of Description, 16 with traitement, or the expectation, of the extract compon 48 Referent to Claim Ma. 13 ep, a2, 0252237 (ececist anniencesellsceaft) X 1-9 13 January 1938, ess the whole document P,X EP, A2, 0431545 (ECECEST ANDERGESELLSCHAFT) 1-9 12 June 1991, ese clairs; pege 3, line 21 line 24; proe 4, line 3 - line 7; prope 14, line 34 - prope 16, line 55 Northeastern Ward Science Society, vol. 42, 1988, X 1-9 Proceedings, S.B. Horaley: "Tenk mixing glyphosabe with adjuvants and other herbicides for striped raple control", page 84 ./. ° නිලපත්ත් පොදෙනෙන්න වේ සේකේ ස්සෙමකයන්න: 18 totor decement authinated office the international fitting acto or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the investion "A" decument defining the general circle of the on which to not considered to be of general reconsec "E" CONION decomposit bus productioned on or exter the temperature and especial ef southeath returned; the delimed invention connects so conditioned as especial of connects to invention an invention clos **MMD9 CO80** el." decument which may three deviate on extently child(a) or which to cited to catalitish the publication of cited to catalitish the publication of cited to catalitish as either especial reason (as expelled) decument of continuing reteriors; the element transition come connect to continue the investor on investor or other than the continuing the continuing the continuing the continuing the continuing the continuing that one continuing the continuing  $^{\circ}$ O $^{\circ}$  electronary rotanting to an oral discharge, too, cultibilities or either exemps elecument publicated pater to the Intermediened filling date but toter than the priority date deliment "&" document medical the come period totally IV. Geatification Date of the Actual Compitation of the International Sourch Octo of Mcling of this international Saarch Report 9 January 1992 (09.01.92) 10 February 1992 (10.02.92) international Secreting Authority Signature of Authorized Ordicor EUROPEAN PATIENT OFFICE

٥

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND SHEET)					
ategory * ;	Citation of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	1 Relevant to Claim No			
X	WO, Al, 9007275 (MONSANTO COMPANY) 12 July 1990, see claims 1-7, 9-11; page 30, line 7 - line 28	1-9			
X	EP, Al, 0318276 (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 31 May 1989, see column 8, line 9 - line 14; line 16 - line 23; claims	1–9			
<b>X</b>	WO, Al, 8904606 (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 1 June 1989, see page 9, line 24 - page 10, line 4; claims	1-9			
<b>X</b>	WO, Al, 9002486 (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 22 March 1990, see page 6, line 11 - page 7, line 36; claims 1, 3, 6, 10, 11	1-9			
<b>A</b> :	EP, Al, 0192583 (RHONE-POULENC AGROCHIMIE) 27 August 1986, see claims; page 3, line 30 - line 31	1–9			
A	EP, Al, 0387165 (RHONE-POULENC AGROCHIMIE) 12 September 1990, see claims 1, 2, 4, 5	1-9			
A	Patent Abstracts of Japan, vol. 11, No. 60, C405 abstract from JP 61-218503, publ 1986-09-29 NISSAN CHEM IND LID et al.	1-9			
•					
<b>i</b>		: :			
:					

# ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.PCT/EP 91/02068

SA

52469

This cance lists the potent family members releding to the potent decuments eited in the obser-members interpolated poursh report.

The members are as cautalized in the European Potent Office EDP file on

The European Potent office is in as very lists for these particular which are menery given for the purpose of information.

Potent descendent elitte in centen repen	Puzzlication eato	Potosi (omily mosatx(o)		Pස්ත්ර් දොර්ගත ජාත්ර
		044 0	605484	17/01/91
P-A2- 0252237	13/01/88	8U-8-	7264087	12/11/87
r na Geografia		AU-D-	3515711	17/09/87
		DE-A-		13/02/91
		EP-A-	0412577	19/11/87
		JP-A-	62267211	02/11/87
		<b>Z</b> A-A-	8703301	UZ/ 11/0/
P-A2- 0431545	12/06/91	DE-A-	3940573	13/05/91
		AU-D-	4833390	01/08/90
√0-A1- 9007275	12/07/90	CA-A-	2006816	30/05/90
••		ep-a-	0378985	25/07/90
		EP-A-	0452366	23/10/91
			2820339	14/06/89
EP-A1- 0318276	31/05/89	AU-D-	0394324	31/10/90
CL-WI ASSERIA		EP-A-	000	04/04/91
		JP-7-	3501479	25/09/90
		us-a-	4959095	
		MO-8-	89/04606	01/06/89
	01/06/88	AU-D-	2820389	14/06/89
MO-A1- 890&606	0 1 1 0 0 1 0 0	ED-V-	0318276	31/05/89
		EP-A-	0394324	<b>31/</b> 10/ <b>90</b>
		JP-T-	3501479	04/04/91
		US-A-	4959095	25/09/90
			 45 @9@@ <b>0</b>	02/04/90
12 A3 0002495	22/03/90	au-d-	4193689	28/03/90
WO-A1- 9002486		ep-a-	0360441	19/06/91
		Eb-V-	0432200	73/ A0\ 27
	27/08/85	AU-8-	577658	29/09/88
EP-A1- 0192583	21, 90, 00	au-d-	5259586	31/07/86
		CA-A-	1272890	21/08/90
		FR-A-8-	2576181	25/07/86
		· 68-4-8-	2169806	23/07/86
		.m2-A-	61172805	04/02/86
		0a-a-	8194	30/10/87
		AU-D-	5078990	20/09/90
EP-A1- 0387165	12/09/90		2011531	07/09/90
L 72		CA-A-	2644036	14/09/90
· .		<b>FR-A-</b>		29/11/90
		JP-A-	2289505	\$## 001 <b>3</b>
		•		

For more details about this ennou: see Official Journal of the European potent Office, No. 12/02

: 8

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Informationales Attenzoichen PCT/EP 91/02068

		PC1/EP	31/02000			
I. KOLA	ssifikation des anmeldungsgenstands (bei	nehreren Klossifilistionssymbolon sind alle anzuga	oan) <sup>6</sup>			
Noch d	or internationalen Patentilassifikation (IPC) eder sech d A 01 N 57/20, 47/36	or nationalon Klassalfiltation und der IPC 				
II. REC	HERCHIERTE SACHGEBIETE					
	Reshershierter C	lindestprüfetell <sup>7</sup>				
Klocolitte	olionscystom	Klocolfibilionocymbaic				
Int.CI5	A 01 N					
		om Micecoter <b>iioteli</b> genärendo Yeriilentiineessa, s unter die renemaniertee Genegoniete tellen <sup>8</sup>	compil elicpo			
m. eks	DOMILÍONOE VIJANOS TRANSTORNOS D					
Art "	المعتمان المسعور أأوموط المستقبط حن ومسمونه ومعالم	شاهه هماها هماها بناه معانی شاهه است.	Dots. Acopywich Mr. 13			
x	EP, A2, 0252237 (KDECHST AKTIE) 13 Januar 1988, siehe Dokument insgesamt	ngesellschaft)	1-9			
	<b></b>	•				
P,X	EP, A2, 0431545 (HOECHST AKTIER 12 Juni 1991, Siehe Ansprüche; Seite 3, 2 Zeile 24; Seite 4, Zeile 3 Seite 14,Zeile 34 - Seite 1	Zeile 21 - - Zeile 7;	1-9			
x	Mortheastern Weed Science Socie Proceedings, S.B. Morsley: "Tan phosate with adjuvants and othe striped maple control", Seite &	nk mixing gly- er herbicides for	<b>1-9</b>			
			<u> </u>			
A Vonder School Control Contro	ciono Khicsenion van engagoboman Vordiiondichungon <sup>18</sup> Micallichung, die den eilgemeinen Stand der Technik Mical, eter sicht els konneders kedeuterm enzuseenen tot voe Bottanest, des jedem ent em eter een dem internation det vordien Anmeldeeletur veräffeellicht warden fet Silendiichung, die geeignet ist, einen Prioritieusepruch dielten erscheinen zu leesen, eder durch die des Veräf- dielten erscheinen zu leesen, eder durch die des Veräf- dielten erscheinen zu leesen, eder durch die des Veräf- dieltengesteum einer enderen in Rechernienkericht ge- nach Veräffeallichung kalegt werden sull wier die eus ein enderen kassasieren Grund engegeken ist (wie eusperführ	The spinion considerability of them some and account of the solution of the so	iliaaliet worden , ceadern nur zum genden Priozigs gogeben ist g, die beenspruch- finderischer Tülig- g, die beenspruch-			
oinc ecs	To vertificalitating, die den duf eine mussikere effentieren, eine Beautzung, eine Aussielung oder ender Mehren eine die vertigen die v					
tum IIch	, ober noch dem beenspruchten Prioritätedetum veröffent I worden ist		elonifomilio ist			
	Heinigung	Aboosszantum des internstiensten Recherchesbe	richks			
	o Akoekiussoo eer internationalen Recherche Muar 1992	.10. 92 92	o v = 14			
Internetio	nolo Rockorskoakokärsis	Untorochrist das tovalimbehilisten Beskatiston  TOOLUGE CHOOL	Si			

Δ

		P 91/02068
III. EINS	CHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsotzung von Blatt 2)  Konnzolehnung der Veröffentlichung, sewalt enterderlich unter Angele der mosgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
-χ	WO, A1, 9007275 (MONSANTO COMPANY) 12 Juli 1990, Siehe Ansprüche 1-7, 9-11; Seite 30, Zeile 7 - Zeile 28	1-9
<b>x</b>	EP, A1, 0318276 (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 31 Mai 1989, Siehe Spalte 8, Zeile 9 - Zeile 14; Zeile 16 - Zeile 23; Ansprüche	1-9
	caca.	•
x	WO, A1, 8904506 (E.I. DU PONT DE NEXOURS AND COMPANY) 1 Juni 1989, Siehe Seite 9, Zeile 24 - Seite 10, Zeile 4; Ansprüche	1-9
	് സ്വായ് സ്വായ് പ്രസ്താര് പ്രസ്താര് പ്രസ്താര് പ്രസ്താര് പ്രസ്താര് പ്രസ്താര് പ്രസ്താര് പ്രസ്താര് പ്രസ്താര് പ്രസ്	
	<b>50</b>	
X	WO, A1, 9002436 (E.I. DU PONT DE NEWDURS AND COMPANY) 22 März 1990, Siche Seite 6, Zeile 11 - Seite 7, Zeile 36; Ansprüche 1, 3, 6, 10, 11	1-9
	toro	
A	EP, A1, 0192583 (RKONE-POULENC AGROCHIMIE) 27 August 1986, Siehe Ansprüche; Seite 3, Zeile 30 -	1-9
	Zeile 31	
	Ge	*
A	EP, A1, 0387165 (RHONE-POULENC AGROCHIMIE) 12 September 1990, Siehe Ansprüche 1, 2, 4, 5	1-9
	· ·	
A	Patent Abstracts of Japan, Band 11, Nr 60, C405, Zusammenfassung von JP 61-218503, publ 1986-09-29 NISSAN CHEM IND LTD et al.	1-9
	<b>SG</b>	
]		
1		
<u> </u>	<u> </u>	

## ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT UBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.PCT/EP 91/02068

SA

52469

In dissom Anhang sind die Mitglieder der Potentiemilien der im obergenennten internationalen Rechercheekerteit engeführten Potentdakumente engegeben.
Die Angeben über die Femilienmitglieder enteprechen dem Stand der Detei des Europäischen Potentamte em 31/10/91
Diese Angeben diese ner zur Unternichtung und erfolgen ohne Gewöhr.

Im Restorateateristi angaführtan Patantiokumant  EP-A2- 0252237	Datum dar Voröttaatticaung	Milglica(or) der Petentlemilio		Datum der Voröffendlichung
		AU-8-	605484	17/01/91
EL WE GETSET!	20/ 92/ 00	AU-D-	7264087	12/11/87
		DE-A-	3615711	17/09/87
	•	EP-A-	0412577	13/02/91
		JP-A-	62267211	19/11/87
		ZA-A-	8703301	02/11/87
EP-A2- 0431545	12/06/91	DE-A-	3940573	13/06/91
WO-A1- 9007275	12/07/90	AU-D-	4833390	01/08/90
	<b>54</b> 51, 55	CA-A-	2005816	30/06/90
		EP-A-	0378985	25/07/90
		EP-A-	0452366	23/10/91
EP-A1- 0318276	31/05/89	AU-D-	 2820389	14/05/89
	24, 33, 33	EP-A-	0394324	31/10/90
		JP-T-	<b>3</b> 5014 <b>79</b>	04/04/91
		US-A-	4959095	25/09/90
		MO-A-	89/04606	01/06/89
WO-A1- 8904606	01/06/88	AU-D-	2820389	14/06/89
	02, 00, 00	EP-A-	0318276	31/05/89
		EP-A-	0394324	31/10/90
		JP-T-	3501479	04/04/91
		US-A-	4959095	25/09/90
HO-A1- 9002486	- 22/03/90	AU-D-	4193689	02/04/90
	35, 00, 00	EP-A-	0360441	28/03/90
		EP-A-	0432200	19/06/91
EP-A1- 0192583	27/08/86	 AU-8-	<b>577658</b>	29/09/88
	20, 00, 00	AU-D-	5259586	31/07/86
		CA-A-	1272890	21/08/90
		FR-A-B-	2576181	25/07/86
		GB-A-B-	2169806	23/07/86
		JP-A-	61172805	04/08/86
		0A-A-	8194	30/10/87
EP-A1- 0387165	12/09/90	AU-D-	5078990	20/09/90
		CA-A-	2011531	07/09/90
		FR-A-	2644036	14/09/90
		JP-A-	2289505	29/11/90

Für nühere Einzelheiten zu diesem Anhenz : siehe Amtobiett des Europäischen Potentomts, Nr.12/32

亙

ğ